

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-182720
(43)Date of publication of application : 07.07.1998

(51)Int.Cl. C08F 4/654
C08F 10/06

(21)Application number : 09-363780 (71)Applicant : FINA TECHNOL INC
(22)Date of filing : 17.12.1997 (72)Inventor : SHAMSHOUM EDWAR S
BAUCH CHRISTOPHER G
RAUSCHER DAVID J

(30)Priority
Priority number : 96 770882 Priority date : 20.12.1996 Priority country : US

(54) CATALYST FOR POLYOLEFIN SUITABLE FOR PROPYLENE POLYMERIZATION, ITS
AND USE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject catalyst component capable of providing a polymer having a wide molecular weight distribution, by bringing a specific metal compound into contact with a halogenating agent, bringing a phthalic ester as an electron donor to the compound and bringing the intermediate product into contact with a titanating agent.

SOLUTION: A metal compound of the formula M(OR)₂ (M is a metal of the group IIA and VIIIB); O is oxygen; R is a 1-20C hydrocarbyl or a substituted hydrocarbyl, the formula MR₂ or the formula M(OR)X (X is a halogen) (e.g. magnesium ethoxide) is brought into contact with a halogenating agent (e.g. titanium tetrachloride) to form a halogenated solid reaction product. The solid reaction product is brought into contact with an electron donor with is diethyl phthalate or diisobutyl phthalate to give an intermediate product. The intermediate product is brought into contact with a titanating agent (e.g. titanium tetrachloride) to give the objective catalyst substance for polyolefin capable of providing a propylene polymer having a side molecular weight distribution.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.07.2004

[Date of sending the examiner's decision of
rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

This Page Blank (uspto)

This Page Blank (uspto)

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-182720

(43)公開日 平成10年(1998)7月7日

(51)Int.Cl.*
C 0 8 F 4/654
10/06

識別記号

F I
C 0 8 F 4/654
10/06

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全10頁)

(21)出願番号 特願平9-363780
(22)出願日 平成9年(1997)12月17日
(31)優先権主張番号 08/770882
(32)優先日 1996年12月20日
(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 391024559
フイナ・テクノロジー・インコーポレーテッド
FINA TECHNOLOGY, INC
CORPORATED
アメリカ合衆国テキサス州75221ダラス・
ビーオーポツクス410
(72)発明者 エドワード・エス・シャムショウム
アメリカ合衆国テキサス州77062ヒュース
トン・グレイウッドグローブレイン14711
(74)代理人 弁理士 小田島 平吉

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 プロピレンの重合に適したポリオレフィン用触媒およびその製造方法および使用

(57)【要約】

【課題】 プロピレンの重合に適したポリオレフィン用触媒およびその製造方法および使用。

【解決手段】 ポリオレフィン用触媒成分を製造する方法に、マグネシウムエトキサイドを塩素化しそして次にその固体を最初に電子供与体、特にフタル酸ジエチルまたはフタル酸ジーアソブチルを比較的低い供与体レベルで用いて処理しそして次にチタン化剤、例えば四塩化チタンなどで処理することで触媒成分を生じさせることを含める。この触媒成分にアルミニウムアルキル共触媒による活性化を受けさせる。有機シラン化合物を立体選択性調節剤として添加してもよい。その活性化を受けさせた触媒をオレフィン類、特にプロピレンの重合で用いて幅広い分子量分布を示すポリマー生成物を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 触媒成分の製造方法であって、(a)式M(OR)₂、MR₂またはM(OR)X【式中、MはIIA族もしくはVIB族の金属であり、Oは酸素であり、Rは炭素原子数が1から20のヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビルであり、そしてXはハロゲンである】で表される金属化合物をハロゲン化剤に接触させてハロゲン化生成物を生じさせ、(b)フタル酸ジエチルまたはフタル酸ジイソブチルである電子供与体に段階(a)の固体状生成物を接触させて中間生成物を生じさせ、(c)段階(b)の中間生成物をチタン化剤に接触させて触媒成分を生じさせる、ことを含む方法。

【請求項2】 オレフィン類の重合方法であって、

a) プロピレン重合用の通常のチーグラー・ナッタ触媒成分を選択するが、この触媒成分に

1) 式M(OR)₂、MR₂またはM(OR)X【式中、MはIIA族もしくはVIB族の金属であり、Oは酸素であり、Rは炭素原子数が1から20のヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビルであり、そしてXはハロゲンである】で表される金属化合物とハロゲン化剤の反応生成物、

2) フタル酸ジエチルまたはフタル酸ジイソブチルである電子供与体、

3) チタン化剤、を含め、

b) 該触媒成分を有機アルミニウム共触媒に接触させ、c) 該触媒成分を、この触媒成分を該有機アルミニウム化合物に触媒させると同時にかまたはその後、外部の電子供与体に接触させ、

d) 該触媒をプロピレンを含有する重合反応ゾーンに導入し、そして

e) コポリマー生成物を反応槽から取り出す、ことを含む方法。

【請求項3】 オレフィン重合用触媒成分であって、

(a) 式M(OR)₂、MR₂またはM(OR)X【式中、MはIIA族もしくはVIB族の金属であり、Oは酸素であり、Rは炭素原子数が1から20のヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビルであり、そしてXはハロゲンである】で表される金属化合物とハロゲン化剤の反応生成物、(b)フタル酸ジエチルまたはフタル酸ジイソブチルである電子供与体、(c)チタン化剤、を含有する触媒成分。

【請求項4】 触媒の製造方法であって、

a) プロピレン重合用の通常のチーグラー・ナッタ触媒成分を選択するが、この触媒成分に(1)式M(OR)₂、MR₂またはM(OR)X【式中、MはIIA族もしくはVIB族の金属であり、Oは酸素であり、Rは炭素原子数が1から20のヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビルであり、そしてXはハロゲンである】で表される金属化合物とハロゲン化剤の反応生成物、(2)フタル酸ジエチルまたはフタル酸ジイソブチルである電子

供与体、(3)チタン化剤、を含め、

b) 該触媒成分を有機アルミニウム化合物に接触させ、c) 該触媒成分を、この触媒成分を該有機アルミニウム化合物に触媒させると同時にかまたはその後、外部の電子供与体に接触させる、ことを含む方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の分野】本発明は触媒、上記触媒の製造方法、および上記触媒を用いて α -オレフィン類を重合させる方法に関する。

この触媒の前駆体を金属アルコキサイド類または金属ジアルキル、ハロゲン化剤、電子供与体化合物そしてチタン化剤を用いて合成する。この触媒の前駆体をアルミニウムアルキルで活性化させ、任意に立体選択性調節剤と一緒に用いて、 α -オレフィン類、特にプロピレンを重合させる。

【0002】

【関連技術の説明】チーグラー・ナッタ(Ziegler-Natta)触媒、その一般的な製造方法、そして結果としてそれをオレフィン類の重合で用いる使用

20 は、本技術分野でよく知られている。しかしながら、チーグラー・ナッタ触媒に関して多くの事が知られているが触媒性能を向上させることとそれらが特定の特性を有するポリオレフィンをもたらす能力を向上させることが望まれている。

【0003】1984年9月18日付けでBandに発行された米国特許第4,472,521号にはポリオレフィン用触媒が開示されており、その触媒は、Mg(OR)₂および/またはMn(O₂R)を四塩化チタンに統合してハロゲン化剤(halogenating agent)である四塩化チタンに接触させそして次に電子供与体に接触させることで作られている。

30 【0004】1987年6月16日付け発行された米国特許第4,673,661号および1988年2月9日付けで発行された米国特許第4,724,255号(両方ともLofgren他)にはポリオレフィン用触媒成分が開示されており、その触媒成分は、マグネシウムアルキルを塩素化そして次にそれを四塩化チタン、ルイス塩基に接触させそして次にルイス塩基を存在させないで四塩化チタンに少なくとも1回接触させることで作ら

40 れている。Lofgren他は、最初の四塩化チタン処理段階における電子供与体の臨界を教示しておりそして更に次のチタン化(titanation)段階では電子供与体を存在させないことを教示している。

【0005】1989年8月8日付けで発行された米国特許第4,855,271号および米国特許第4,937,300号(両方ともMcDaniel他)にもポリオレフィン用触媒が開示されており、その触媒は、アルミナにマグネシウムアルコキサイドを含浸させそして次にそれを低級アルコールに接触させた後に四塩化ケイ素50 で塩素化そして次に四塩化チタンによるエッティングを

受けさせることで作られている。

【0006】1991年12月24日付けでBrun他に発行された米国特許第5,075,270号にもポリオレフィン用触媒が開示されており、その触媒は、マグネシウムアルコキサイドとアルミノシロキサン誘導体を反応させそして次にその生成物を四塩化ケイ素で塩素化そして次に任意に遷移金属と一緒に会合させておいてもよい電子供与体と一緒に四塩化チタンを用いた遷移金属処理を受けさせることで作られている。

【0007】このような従来技術の方法が利用できるとしても、向上した性能を有するポリオレフィン用触媒が別に必要とされている。本特許明細書を吟味することで本技術分野におけるそのような必要性および他の必要性が本分野の技術者に明らかになるであろう。

【0008】

【発明の要約】本発明の1つの目的はポリオレフィン用の改良触媒、その製造方法、およびオレフィン類、特にプロピレンの重合方法を提供することにある。

【0009】本発明の別の目的は向上した性能を有するポリオレフィン用触媒を提供することにある。

【0010】本特許明細書を吟味することで本発明の上記および他の目的が本分野の技術者に明らかになるであろう。

【0011】本発明の1つの態様に従い、ポリオレフィン用触媒の前駆体を製造する方法を提供する。この方法は、最初、金属のアルコキサイド、例えばマグネシウムエトキサイドなどまたは金属ジアルキルをハロゲン化剤、例えば四塩化チタンなどに接触させて(A)アルコキシ金属ハライド(またはアルキル金属ハライド)、金属ジハライドおよびそれらの複合体を生じさせることを含む。炭化水素溶媒を用いて上記化合物および複合体をスラリー状態で生じさせる。電子供与体、例えばタル酸アルキル化合物などを添加して、その混合物を加熱する。そのスラリーを冷却することで固体を分離させてそれを洗浄する。その固体をスラリー状態で再び四塩化チタンで処理して加熱する。その固体を分離させて洗浄した後、乾燥させる。

【0012】

【発明の詳細な記述】触媒成分を製造する本発明の方法は、一般に、金属アルコキサイド、金属ジアルキルまたは金属アルコキシハライドをハロゲン化そして電子供与体を導入した後にチタン化処理を少なくとも1回行う段階を含む。

【0013】本発明で用いるに適切な金属アルコキサイド類、金属ジアルキル類または金属アルコキシハライド類には、本発明で用いた時に適切なポリオレフィン用触媒をもたらす全てが含まれる。好適な金属アルコキサイド類、金属ジアルキル類および金属アルコキシハライド類には、IIA族およびVIB族の金属を伴うものが含まれる。金属アルコキサイド類、金属ジアルキル類お

より金属アルコキシハライド類はこの順で好適である。最も好適なものはマグネシウムのアルコキサイドである。

【0014】金属アルコキサイド、金属ジアルキルまたは金属アルコキシハライドの一般式はM(OR)_n、MR_nまたはM(OR)_nXであり、ここで、Mは適切な金属いずれかであり、Rは炭素原子数が1から20のヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル部分であり、そしてXはハロゲンである。Mは好適にはIIA族およびVIB族の金属、最も好適にはマグネシウムであり、Rは好適には炭素原子数が2から10のヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル部分であり、より好適にはRは炭素原子数が2から6のヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル部分であり、最も好適にはRは炭素原子を2から4個有する。Xは好適には塩素である。

【0015】好適な金属アルコキサイド種の例にはマグネシウムエトキサイド、マグネシウムブトキサイド、マンガンエトキサイドおよびマンガンブトキサイドが含まれる。最も好適な金属アルコキサイド種はマグネシウムエトキサイドである。必要ではないが、炭化水素溶媒に溶解し得るマグネシウムアルキルが好適である。適切なマグネシウムジアルキルの例にはジブチルマグネシウムおよびブチルエチルマグネシウムが含まれる。

【0016】ハロゲン化剤は、ハロゲンによるアルコキサイド基(類)またはアルキル基の置換を引き起こし得る化合物である。上記金属アルコキサイド、金属ジアルキルまたは金属アルコキシハライドのハロゲン化を行うハロゲン化段階で用いるに有用なハロゲン化剤には、本発明で用いた時に適切なポリオレフィン用触媒をもたらす全てのハロゲン化剤が含まれる。塩化物が好適なハロゲン化剤である。

【0017】ハロゲン化水素またはハロゲン自身と同様にIIIA族、IV族およびV族のハロゲン化物も使用可能である。好適なハロゲン化剤の具体例はBCl₃、AlCl₃、CCl₄、SiCl₄、TiCl₄、ZrCl₄、VOCl₃、VO₂Cl、CrO₂Cl、SbCl₃、POCl₃、PCl₃、およびHfCl₄である。より好適なハロゲン化剤はSiCl₄およびTiCl₄であり、最も好適なハロゲン化剤はTiCl₄である。他のハロゲン化剤には式R_nSiX_{4-n}、[式中、Xはハロゲンであり、Rは炭素原子数が1から20の置換もしくは未置換ヒドロカルビルであり、そしてxは0-3である]で表されるアルキルハロシラン類が含まれる。

【0018】この金属アルコキサイドもしくは金属ジアルキル化合物の初期ハロゲン化を、一般的には、不活性雰囲気下の炭化水素溶媒中で行う。適切な溶媒の非制限例にはトルエン、ヘプタン、ヘキサン、オクタンなどが含まれる。好適な溶媒はトルエンおよびヘプタンである。

50 【0019】このハロゲン化段階における金属アルコキ

サイドもしくは金属ジアルキルとハロゲン化剤のモル比は一般に約6:1から約1:3の範囲、好適には約3:1から約1:2の範囲、より好適には約2:1から約1:2の範囲である。

【0020】この初期ハロゲン化段階を、一般的には、約15psiから約50psiの範囲の圧力下約0°Cから約100°Cの範囲の温度で約0.5から約4時間の範囲の反応時間実施する。このハロゲン化段階を、好適には、約15psiから約30psiの範囲の圧力下約20°Cから約90°Cの範囲の温度で約1から約2時間の範囲の反応時間実施する。

【0021】このハロゲン化段階を実施して上記金属アルコキサイド、金属ジアルキルまたは金属アルコキシライドのハロゲン化を行った後、沈澱して来た固体状のハロゲン化生成物を適切な方法いずれかで回収して炭化水素溶媒で洗浄することでハロゲン化段階に由来する如何なる反応体も除去する。

【0022】次に、この金属ハライドに内部(internal)電子供与体を加える。ポリオレフィン用触媒の調製で用いるに適した内部電子供与体はよく知られており、本発明では、適切な触媒をもたらす適切な如何なる内部電子供与体も使用可能である。電子供与体はルイス塩基であり、これは触媒に電子対を与える酸素、窒素、燐または硫黄を含む有機化合物であり得る。

【0023】この電子供与体は単官能もしくは多官能化合物であってもよく、これを有利には脂肪族もしくは芳香族カルボン酸およびそれらのアルキルエステル、脂肪族もしくは環状エーテル類、ケトン類、ビニルエーテル類、アクリル誘導体、特にアクリル酸アルキルまたはメタアクリル酸アルキル、およびシラン類の中から選択する。本発明の電子供与体は、好適にはフタル酸アルキルであり、より好適にはフタル酸ジアルキルである。適切な電子供与体の具体例はフタル酸ジエチル(DEP)およびフタル酸ジ-イソブチル(DIBP)である。この電子供与体の使用量は、一般に1gのMg(OEt)₂、当たり約0.1から約1.0ミリモルのフタル酸エステル、好適には1gのMg(OEt)₂、当たり約0.1から0.2ミリモルのフタル酸エステルの範囲に渡って多様である。

【0024】この電子供与体を添加する場合の接触時間は約0.5時間から約4時間、好適には約1時間から約2時間の範囲である。この電子供与体添加段階に適切な温度は一般に約20°Cから約90°Cの範囲であり、適切な圧力は約15psiから約50psiの範囲である。

【0025】上記チタン化段階を、一般的には、上記中間生成物を最初にスラリー状にすることを通して実施する。適切な炭化水素溶媒の非制限例にはヘプタン、ヘキサン、トルエン、オクタンなどが含まれる。

【0026】チタン化剤(titanating agent)は、好適には、四置換のチタン化合物であり、

その四つの置換基は全部同じであり、そして上記置換基はハロゲン化物または炭素原子数が2から10のアルコキサイドまたはフェノキサイドである。ハロゲン化剤として用いた化合物と同じ化合物をチタン化剤として用いてもよい。最も好適なチタン化剤はTiCl₄である。

【0027】一般に使用する四塩化チタンの量は、一般的には約0.5から約5当量の範囲、好適には約1から約4当量の範囲、最も好適には約1.5から約2.5当量の範囲である(マグネシウム化合物を基準)。

【0028】次に、四塩化チタンを添加した後のスラリーを更に約90°Cから約150°Cの範囲の温度、好適には約100°Cから約125°Cの範囲の温度に加熱する。このスラリーをこのような高温に約0.5時間から約8時間の範囲の保持期間、好適には約1時間から約4時間の範囲の保持期間保持する。次に、固体状の沈澱物を適切な回収技術いずれかで回収した後、炭化水素溶媒で洗浄する。

【0029】上記触媒成分をオレフィン類の重合で用いる方法は、一般に、上記触媒成分を共触媒と一緒にして活性触媒を生じさせ、立体選択性を調節する目的で外部の電子供与体を加え、この触媒を任意に少量のモノマーと一緒にして予備重合を起こさせ、この触媒を該モノマーを入れる重合反応ゾーンに導入することを含む。

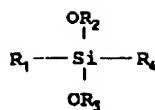
【0030】この触媒成分の活性化で用いる共触媒成分は、オレフィン類の重合で用いるに適切な触媒系をもたらす有機アルミニウム共触媒成分である。遷移金属含有触媒成分と一緒に用いられる共触媒は、典型的に、Ia、IIaおよびIIIa族金属の有機金属化合物、例えばアルミニウムアルキルなどである。このようなアルミニウムアルキル共触媒は一般式A₁R'，[式中、R'は炭素原子数が1-8のアルキルまたはハロゲンであり、そしてR'は同じかまたは異なっていてもよいが、少なくとも1つのR'がアルキルである]で表される。アルミニウムアルキルの例はトリメチルアルミニウム(TMA)、トリエチルアルミニウム(TEA1)、トリイソブチルアルミニウム(TiBA1)およびジエチルアルミニウムクロライド(DEAC)である。好適なアルミニウムアルキルはTEA1である。

【0031】本発明に従う触媒の調製で使用可能な外部供与体には、有機シラン化合物、例えば一般式S_mR_n(OR')_{4-m-n}，[式中、Rはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基およびビニル基から成る群から選択され、R'はアルキル基であり、そしてmは0-3であり、ここで、RはR'と同じであってもよく、mが0、1または2の時にはR'基は同じかまたは異なっていてもよく、そしてmが2または3の時にはR基は同じかまたは異なっていてもよい]で表されるアルコキシシラン類などが含まれる。

【0032】本発明の外部供与体を、好適には、下記の一般式：

【0033】

【化1】



【0034】[式中、R₁およびR₄は、両方とも、ケイ素に結合している第一、第二または第三炭素原子を含むアルキルまたはシクロアルキル基であり、ここで、R₁とR₄は同じかまたは異なっていてもよく、R₁およびR₄はアルキルまたはアリール基である]で表されるシラン化合物から選択する。好適な態様において、R₁は炭素原子数が1-6のアルキルもしくはシクロアルキルもしくは第三アルキル、好適にはメチル、イソプロピル、シクロヘキシル、シクロヘキシルまたはt-ブチルであり、R₂およびR₃はメチル、エチル、プロピルまたはブチル基であり、ここでこれらは必ずしも同じでなくてもよく、そしてR₁もまた炭素原子数が1-6のアルキルまたはシクロアルキル、好適にはメチル、イソプロピル、シクロヘキシル、シクロヘキシルまたはt-ブチルである。具体的な外部供与体はシクロヘキシルメチルジメトキシシラン(CMDS)、ジイソプロピルジメトキシシラン(DIDS)、シクロヘキシルイソプロピルジメトキシシラン(CIDS)、ジシクロヘキシルジメトキシシラン(CPDS)またはジ-t-ブチルジメトキシシラン(DTDS)であり、最も好適な外部供与体はCPDSである。

【0035】予備重合過程を、一般的には、上記触媒を上記電子供与体に接触させた後、この触媒を少量のモノマーに接触させることで実施する。予備重合過程は米国特許第4,767,735号、4,927,797号および5,122,583号(引用することによって本明細書に組み入れられる)に記述されている。

【0036】本発明の触媒は如何なる種類のα-オレフィン類の重合でも使用可能である。例えば、本触媒は、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンテン、ヘキセン、4-メチルペンテン、そして炭素原子を少なくとも2個有する他のα-アルケン類、そしてまたそれらの混合物の触媒で用いるに有用である。好適には、本発明の触媒をプロピレンの重合で用いてポリプロピレンを製造する。

【0037】

【実施例】以下に示す実施例では、マグネシウムエトキサイドを四塩化チタンで塩素化することを通して触媒の合成を行った。その結果として生じた化合物を四塩化チタンで処理することで触媒を生じさせた。

【0038】マグネシウムエトキサイドを四塩化チタンで処理すると、幅広い分子量を有するポリプロピレンをもたらし得る触媒が得られる。

【0039】全ての反応を標準的なSchlenkおよびカニューレ技術を用いて窒素雰囲気下で実施した。過酸化物錯体の分光(spectrophotography)測定でTiの分析を実施した。EDTA滴定でMgの分析を実施し、AgNO₃滴定でClの分析を実施した。

【0040】Mg(OEt)₂(20g、0.176モル)を160mLのトルエンに入れてスラリー状にして90°Cに加熱した。このスラリーを攪拌しながらこれにTiCl₄を40mL(69.2g、0.364モル)加えた。内部供与体を加えた後、その反応混合物を115°Cに2時間加熱した。このスラリーを沈降させて90°Cに冷却した。その後、上澄み液をカニューレで除去し、そしてその固体を200mLづつのトルエン(90°C)で2回洗浄した。その固体を再び160mLのトルエンに入れてスラリー状にした後、この上に記述したのと同様に40mLのTiCl₄を用いて90°Cで処理した。次に、この反応混合物を115°Cに2時間加熱した。反応が終了した時点でスラリーを40°Cに冷却して上澄み液を除去した。次に、その固体を200mLづつのヘプタン(40°C)で6回洗浄した。次に、この洗浄した固体を真空下50°Cで60分間乾燥させた。

【0041】全ての重合を表1に記述した条件を用いて実施した。2リットルのオートクレーブに液状プロピレンを1.4リットルおよびH₂を16ミリモル仕込んだ。これに触媒を10mg、トリエチルアルミニウム(「TEAL」)を10ミリモルおよび電子供与体を0.1ミリモル仕込んだ。この混合物を70°Cに加熱して60分間保持した。プロピレンを排出させて空気にさらすことで重合を停止させた。次に、そのポリマーを60°Cで乾燥させた。ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)で分子量を測定した。

【0042】

【表1】

表1

実験室の触媒に関する重合データ

実施例	供与体 収量 (g)	ED (g/cc)	MF (g/10分)	IXS	K ₀	K _W	D	D'	備考	
1	CPDS	100	0.37	4.40	2.76	49418	342298	6.95	3.69	100% DIBP ^a
1'	CPDS	115	0.40	1.40	2.47	60964	490554	8.05	3.51	100% DIBP
2	CPDS	100	0.39	11.80	6.78	36973	282859	7.65	3.89	100% DIBP
2'	CPDS	116	0.41	7.00	6.18	39842	337349	8.44	3.94	100% DIBP
3	CPDS	160	0.38	9.40	5.58	39973	280735	7.02	3.69	200% DIBP
3'	CPDS	150	0.38	5.20	4.51	40648	326827	8.04	3.80	200% DIBP
4	CPDS	125	0.40	12.40	6.43	29551	280454	9.50	4.09	100% DEP
4'	CPDS	136	0.41	5.60	5.98	32957	339663	10.31	4.15	100% DEP
5	CPDS	56	0.38	10.50	7.06	29707	273191	9.20	4.04	200% DEP
5'	CPDS	105	0.42	5.60	5.34	31000	328987	10.61	3.97	200% DEP
6	CPDS	82	0.36	3.80	2.87	47907	332996	6.94	3.1	100% DEP
6'	CPDS	96	0.36	1.70	2.44	52382	386269	7.37	2.9	100% DEP
7	CPDS	100	0.41	10.70	7.86	26483	266472	9.99	4.03	100% DIBP
7'	CPDS	140	0.41	7.00	6.62	30244	307558	10.17	4.11	100% DIBP
8	CPDS	96	0.38	3.60	1.24	48435	360514	7.44	3.46	100% DIBP
8'	CPDS	112	0.41	1.30	2.16	63201	529919	8.38	3.50	100% DIBP

【0043】条件：液状プロピレン、70°C、トリエチルアルミニウム共触媒、A1/Ti = 200、A1/Si = 10、H₂ = 16ミリモル。

【0044】100%は1gのMg(OEt)₂、当たり1ミリモルのフタル酸エチルに相当する。

【0045】この上の結果は、触媒前駆体の合成でDEPまたはDIBPを電子供与体として用いるとプロピレンの重合で比較的幅広い分子量分布を示すポリマーをもたらす触媒が得られることを実証している。更に、DEPまたはDIBP電子供与体をより少ない量で用いる方がDIBP電子供与体の量を少なくするよりも分子量分布が広がる度合が大きくなる。

【0046】この上に示したデータが実証するように、特定の内部電子供与体を含有させた特定の触媒成分と組み合わせて特定の外部電子供与体を用いるとキシレン可溶物の量が比較的少なくなりかつ分子量分布が比較的広くなる。この効果は特にCPDSを外部電子供与体として用いた時に明らかに現れる。この上に示した実施例および表1に示されるように、DEPまたはDIBPを電子供与体として含有させた触媒成分と一緒にCPDSを外部電子供与体として組み合わせると一般にキシレン可溶物の量が有意に少なくなりかつ分子量分布が有意に広くなる。実際、最も幅広い分子量分布を示すポリプロピレンを与えた実施例はCPDSを10%のDEPまたはDIBPと組み合わせた実施例（実施例4および7）で

ある。加うるに、CPDSを外部電子供与体として用いると、結果として、他の電子供与体を触媒成分と組み合わせて用いるよりも活性が向上しあつキシレン可溶物の量が少なくなる。

30 【0047】本発明の例示態様を詳細に記述してきたが、本発明の精神および範囲から逸脱することのない他のいろいろな修飾形が本分野の技術者に明らかになって容易に成され得ることは理解されるであろう。従って、添付請求の範囲を本明細書に挙げる実施例および説明に限定することを意図するものでなく、むしろ本請求の範囲は本発明に属していて特許を受け得る新規性を有する全ての特徴を包含し、本発明が関係する技術分野における技術者が取り扱うであろう全ての特徴およびそれの相当物を包含すると解釈する。

40 【0048】本発明の特徴および態様は以下のとおりである。

【0049】1. 触媒成分の製造方法であって、
(a) 式M(OR)₂、MR₂またはM(OR)₂X [式中、MはIIIA族もしくはVIB族の金属であり、Oは酸素であり、Rは炭素原子数が1から20のヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビルであり、そしてXはハロゲンである]で表される金属化合物をハロゲン化剤に接触させてハロゲン化生成物を生じさせ、(b) フタル酸ジエチルまたはフタル酸ジイソブチルである電子供与体に段階(a)の固体状生成物を接触させて中間生成物

を生じさせ、(c)段階(b)の中間生成物をチタン化剤に接触させて触媒成分を生じさせる、ことを含む方法。

【0050】2. Mがマグネシウムである第1項の方法。

【0051】3. 該金属化合物がマグネシウムのアルコキサイドである第2項の方法。

【0052】4. 該金属化合物がマグネシウムのエトキサイドである第3項の方法。

【0053】5. 該ハロゲン化剤がⅢ族、Ⅳ族またはⅤ族のハロゲン化物である第1項の方法。 10

【0054】6. 該ハロゲン化剤が四塩化チタンである第5項の方法。

【0055】7. 金属アルコキサイド、金属ジアルキルまたは金属アルコキシハライドとハロゲン化剤のモル比が一般に約6:1から約1:3の範囲である第1項の方法。

【0056】8. 金属アルコキサイド、金属ジアルキルまたは金属アルコキシハライドとハロゲン化剤のモル比が約3:1から約1:2の範囲である第7項の方法。

【0057】9. 金属アルコキサイド、金属ジアルキルまたは金属アルコキシハライドとハロゲン化剤のモル比が約2:1から約1:2の範囲である第8項の方法。

【0058】10. 該ハロゲン化段階を約0°Cから約100°Cの範囲の温度で実施する第1項の方法。

【0059】11. 該温度が約20°Cから約90°Cの範囲である第10項の方法。

【0060】12. 該ハロゲン化段階を約15psiから約50psiの範囲の圧力下で実施する第1項の方法。

【0061】13. 該圧力が約15psiから約30psiの範囲である第12項の方法。

【0062】14. 該ハロゲン化段階を約0.5から約4時間の範囲の反応時間実施する第1項の方法。

【0063】15. 該反応時間が約1から約2時間の範囲である第14項の方法。

【0064】16. 該段階(b)の場合の接触時間が0.5時間から4時間である第1項の方法。

【0065】17. 該接触時間が1から2時間の範囲である第16項の方法。

【0066】18. 該段階(b)の場合の接触を約20°Cから約90°Cの範囲の温度で行う第1項の方法。

【0067】19. 該段階(b)の場合の接触を約1.5psiから約5.0psiの範囲の圧力下で行う第1項の方法。

【0068】20. マグネシウムエトキサイドに対する電子供与体の比率が1gのMg(OEt)₂、当たり0.1ミリモルのフタル酸エステルから1gのMg(OEt)₂、当たり0.2ミリモルのフタル酸エステルである第4項の方法。

【0069】21. 該チタン化剤が四置換チタン化合物であってその四置換基の全部が同じでハロゲン化物または炭素原子数が2から10のアルコキサイドまたはフェノキサイドである第1項の方法。

【0070】22. 該チタン化剤が四塩化チタンである第21項の方法。

【0071】23. 段階(c)における四塩化チタンの量が該金属化合物を基準にして約0.5から約5当量の範囲である第22項の方法。

【0072】24. 段階(c)における四塩化チタンの量が約1から約4当量の範囲である第23項の方法。

【0073】25. 段階(c)における四塩化チタンの量が約1.5から約2.5当量の範囲である第24項の方法。

【0074】26. 段階(c)を約0°Cから約100°Cの範囲の温度で約0.5から約4時間の範囲の反応時間実施する第1項の方法。

【0075】27. 段階(a)のハロゲン化生成物を炭化水素溶媒に接触させてスラリーを生じせる第1項の方法。

【0076】28. 該炭化水素溶媒がトルエン、ヘプタン、ヘキサンまたはオクタンである第27項の方法。

【0077】29. 該炭化水素溶媒がトルエンである第28項の方法。

【0078】30. 該触媒成分を約90°Cから約150°Cの範囲の温度に加熱する第1項の方法。

【0079】31. 該触媒成分を約100°Cから約125°Cの範囲の温度に加熱する第30項の方法。

【0080】32. 該触媒成分を該温度に約0.5時間から約8時間の範囲の時間保持する第30項の方法。

【0081】33. 該触媒成分を該温度に約1時間から約4時間の範囲の時間保持する第32項の方法。

【0082】34. オレフィン類の重合方法であつて、

a) プロピレン重合用の通常のチーグラー・ナッタ触媒成分を選択するが、この触媒成分に

1) 式M(OR)₂、MR₂またはM(OR)₂X [式中、MはⅢA族もしくはⅣIB族の金属であり、Oは酸素であり、Rは炭素原子数が1から20のヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビルであり、そしてXはハロゲンである]で表される金属化合物とハロゲン化剤の反応生成物、

2) フタル酸ジエチルまたはフタル酸ジイソブチルである電子供与体、

3) チタン化剤、を含め、

b) 該触媒成分を有機アルミニウム共触媒に接触させ、c) 該触媒成分を、この触媒成分を該有機アルミニウム化合物に触媒させると同時にかまたはその後、外部の電子供与体に接触させ、

50 d) 該触媒をプロピレンを含有する重合反応ゾーンに導

入り、そして

e) コポリマー生成物を反応槽から取り出す、ことを含む方法。

【0083】35. 該共触媒が一般式A'1R'，[式中、R'は炭素原子数が1-8のアルキルまたはハロゲンであり、そしてR'は同じか或は異なっていてもよいが、少なくとも1つのR'がアルキルである]で表される第34項の方法。

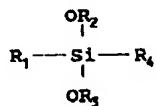
【0084】36. 該共触媒がトリエチルアルミニウムである第35項の方法。

【0085】37. 該外部の電子供与体が一般式S i R₁(OR')_m [式中、R₁はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基およびビニル基から成る群から選択され、R'はアルキル基であり、そしてmは0-3であり、ここで、R₁はR'と同じであってもよく、mが0、1または2の時にはR'基は同じか或は異なっていてもよく、そしてmが2または3の時にはR基は同じか或は異なっていてもよい]で表される第34項の方法。

【0086】38. 該外部の電子供与体が一般式：

【0087】

【化2】



【0088】[式中、R₁およびR₄は、両方とも、ケイ素に結合している第一、第二または第三炭素原子を含むアルキルまたはシクロアルキル基であり、ここで、R₁とR₄は同じか或は異なっていてもよく、R₁およびR₄はアルキルまたはアリール基である]で表される第34項の方法。

【0089】39. R₁が炭素原子数が1-6のアルキルもしくはシクロアルキルもしくは第三アルキル基であり、R₂およびR₃がメチル、エチル、プロピルまたはブチル基であり、ここでこれらは必ずしも同じでなくてもよく、そしてR₄もまた炭素原子数が1-6のアルキルまたはシクロアルキルである第38項の方法。

【0090】40. R₁およびR₄がメチル、イソプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルまたはt-ブチルである第39項の方法。

【0091】41. 該外部の電子供与体がシクロヘキシルメチルジメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、シクロヘキシルイソプロピルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシランまたはジ-t-ブチルジメトキシシランである第34項の方法。

【0092】42. 該外部の電子供与体がシクロヘキシルメチルジメトキシシランまたはジシクロペンチルジメトキシシランである第41項の方法。

【0093】43. 該外部の電子供与体がジシクロベニチルジメトキシシランである第42項の方法。

【0094】44. オレフィン重合用触媒成分であって、(a)式M(OR)₂、MR₂またはM(OR)X [式中、MはIIIA族もしくはVIB族の金属であり、Oは酸素であり、Rは炭素原子数が1から20のヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビルであり、そしてXはハロゲンである]で表される金属化合物とハロゲン化剤の反応生成物、(b)フタル酸ジエチルまたはフタル酸ジイソブチルである電子供与体、(c)チタン化剤、を含有する触媒成分。

【0095】45. Mがマグネシウムである第44項の触媒成分。

【0096】46. 该金属化合物がマグネシウムのアルコキサイドである第44項の触媒成分。

【0097】47. 该金属化合物がマグネシウムのエトキサイドである第44項の触媒成分。

【0098】48. 该ハロゲン化剤がIIIA族、IV族またはV族のハロゲン化物である第44項の触媒成分。

【0099】49. 该ハロゲン化剤が四塩化チタンである第48項の触媒成分。

【0100】50. 金属アルコキサイド、金属ジアルキルまたは金属アルコキシハライドとハロゲン化剤のモル比が一般に約6:1から約1:3の範囲である第44項の触媒成分。

【0101】51. 金属アルコキサイド、金属ジアルキルまたは金属アルコキシハライドとハロゲン化剤のモル比が約3:1から約1:2の範囲である第50項の触媒成分。

【0102】52. 金属アルコキサイド、金属ジアルキルまたは金属アルコキシハライドとハロゲン化剤のモル比が約2:1から約1:2の範囲である第51項の触媒成分。

【0103】53. マグネシウムエトキサイドに対する電子供与体の比率が1gのMg(OEt)₂、当たり0.1ミリモルのフタル酸エステルから1gのMg(OEt)₂、当たり0.2ミリモルのフタル酸エステルである第44項の触媒成分。

【0104】54. 该チタン化剤が四置換チタン化合物であってその四置換基の全部が同じでハロゲン化物または炭素原子数が2から10のアルコキサイドまたはフェノキサイドである第44項の触媒成分。

【0105】55. 该チタン化剤が四塩化チタンである第54項の触媒成分。

【0106】56. 该四塩化チタンの量が該金属化合物を基準にして約0.5から約5当量の範囲である第55項の触媒成分。

【0107】57. 该四塩化チタンの量が約1から約4当量の範囲である第56項の触媒成分。

【0108】58. 该四塩化チタンの量が約1.5から約2.5当量の範囲である第57項の触媒成分。

【0109】59. (a) の反応生成物が炭化水素溶媒に入っている第44項の触媒成分。

【0110】60. 該炭化水素溶媒がトルエン、ヘブタン、ヘキサンまたはオクタンである第59項の触媒成分。

【0111】61. 該炭化水素溶媒がトルエンである第60項の触媒成分。

【0112】62. 触媒の製造方法であって、

a) プロピレン重合用の通常のチーグラー・ナッタ触媒成分を選択するが、この触媒成分に(1)式M(OR)₁、MR₁またはM(OR)₁X【式中、MはⅢA族もしくはⅤIB族の金属であり、Oは酸素であり、Rは炭素原子数が1から20のヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビルであり、そしてXはハロゲンである】で表される金属化合物とハロゲン化剤の反応生成物、(2)フタル酸ジエチルまたはフタル酸ジソブチルである電子供与体、(3)チタン化剤、を含め、

b) 該触媒成分を有機アルミニウム化合物に接触させ、
c) 該触媒成分を、この触媒成分を該有機アルミニウム化合物に触媒させると同時にか或はその後、外部の電子供与体に接触させる、ことを含む方法。

【0113】63. Mがマグネシウムである第62項の方法。

【0114】64. 該金属化合物がマグネシウムのアルコキサイドである第63項の方法。

【0115】65. 該金属化合物がマグネシウムのエトキサイドである第64項の方法。

【0116】66. 該ハロゲン化剤がⅢ族、Ⅳ族またはⅤ族のハロゲン化物である第62項の方法。

【0117】67. 該ハロゲン化剤が四塩化チタンである第66項の方法。

【0118】68. 金属アルコキサイド、金属ジアルキルまたは金属アルコキシハライドとハロゲン化剤のモル比が一般に約6:1から約1:3の範囲である第62項の方法。

【0119】69. 金属アルコキサイド、金属ジアルキルまたは金属アルコキシハライドとハロゲン化剤のモル比が約3:1から約1:2の範囲である第68項の方法。

【0120】70. 金属アルコキサイド、金属ジアルキルまたは金属アルコキシハライドとハロゲン化剤のモル比が約2:1から約1:2の範囲である第69項の方法。

【0121】71. マグネシウムエトキサイドに対する電子供与体の比率が1gのMg(OEt)₂、当たり0.1ミリモルのフタル酸エステルから1gのMg(OEt)₂、当たり0.2ミリモルのフタル酸エステルである第70項の方法。

【0122】72. 該チタン化剤が四置換チタン化合物であってその四置換基の全部が同じでハロゲン化物ま

たは炭素原子数が2から10のアルコキサイドまたはエノキサイドである第62項の方法。

【0123】73. 該チタン化剤が四塩化チタンである第72項の方法。

【0124】74. 該四塩化チタンの量が該金属化合物を基準にして約0.5から約5当量の範囲である第73項の方法。

【0125】75. 該四塩化チタンの量が約1から約4当量の範囲である第74項の方法。

【0126】76. 該四塩化チタンの量が約1.5から約2.5当量の範囲である第75項の方法。

【0127】77. (a) の反応生成物が炭化水素溶媒に入っている第62項の方法。

【0128】78. 該炭化水素溶媒がトルエン、ヘブタン、ヘキサンまたはオクタンである第77項の方法。

【0129】79. 該炭化水素溶媒がトルエンである第78項の方法。

【0130】80. 該共触媒が一般式A1R'、【式中、R'は炭素原子数が1-8のアルキルまたはハロゲンであり、そしてR'は同じか或は異なっていてもよいが、少なくとも1つのR'がアルキルである】で表される第62項の方法。

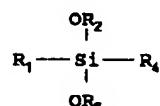
【0131】81. 該共触媒がトリエチルアルミニウムである第80項の方法。

【0132】82. 該外部の電子供与体が一般式SiR₁(OR')₂...【式中、R₁はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基およびビニル基から成る群から選択され、R'はアルキル基であり、そしてmは0-3であり、ここで、R₁はR'と同じであってもよく、mが0、1または2の時にはR'基は同じか或は異なっていてもよく、そしてmが2または3の時にはR基は同じか或は異なっていてもよい】で表される第62項の方法。

【0133】83. 該外部の電子供与体が一般式：

【0134】

(化3)



【0135】【式中、R₁およびR₄は、両方とも、ケイ素に結合している第一、第二または第三炭素原子を含むアルキルまたはシクロアルキル基であり、ここで、R₁とR₄は同じか或は異なっていてもよく、R₁およびR₄はアルキルまたはアリール基である】で表される第62項の方法。

【0136】84. R₁が炭素原子数が1-6のアルキルもしくはシクロアルキルもしくは第三アルキル基であり、R₁およびR₄がメチル、エチル、プロピルまたはブチル基であり、ここでこれらは必ずしも同じでなくてよく、そしてR₁もまた炭素原子数が1-6のアルキ

ルまたはシクロアルキルである第83項の方法。

【0137】85. R_1 および R_4 がメチル、イソプロピル、シクロベンチル、シクロヘキシルまたは t -ブチルである第84項の方法。

【0138】86. 該外部の電子供与体がシクロヘキシルメチルジメトキシラン、ジイソプロピルジメトキシラン、シクロヘキシルイソプロピルジメトキシラ*

*ン、ジシクロベンチルジメトキシランまたはジ- t -ブチルジメトキシランである第62項の方法。

【0139】87. 該外部の電子供与体がシクロヘキシルメチルジメトキシランまたはジシクロベンチルジメトキシランである第86項の方法。

【0140】88. 該外部の電子供与体がジシクロベンチルジメトキシランである第87項の方法。

フロントページの続き

(72)発明者 クリストファー・ジー・ボーチ
アメリカ合衆国テキサス州77586シーブル
ツク・プローバードライブ4418

(72)発明者 デイビッド・ジェイ・ローシャー
アメリカ合衆国テキサス州77515アングル
トン・ノレダストリート709